

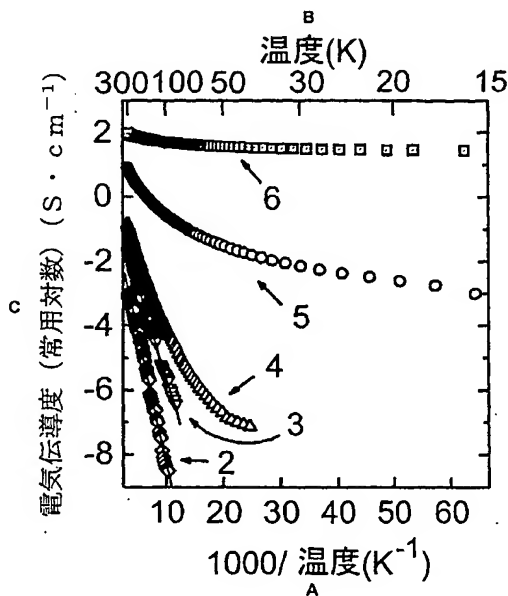
(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 1 月 6 日 (06.01.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/000741 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01F 7/18, TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県  
C04B 35/44, C30B 29/22, H01B 1/08 川口市本町4-1-8 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001507 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 細野 秀雄  
(HOSONO, Hideo) [JP/JP]; 〒2420001 神奈川県大  
(25) 国際出願の言語: 日本語 和市下鶴間2786-4-212 Kanagawa (JP). 平野 正浩  
(HIRANO, Masahiro) [JP/JP]; 〒1560043 東京都世田  
(26) 国際公開の言語: 日本語 谷区松原5-5-6 Tokyo (JP). 林 克郎 (HAYASHI,  
Katsuro) [JP/JP]; 〒2110043 神奈川県川崎市中原区新  
(30) 優先権データ: 特願2003-183605 2003 年 6 月 26 日 (26.06.2003) JP 城中町6-2-0 Kanagawa (JP). 宮川 仁 (MIYAKAWA,  
Masashi) [JP/JP]; 〒2360005 神奈川県横浜市金沢区  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立 並木 1-1-1-2-2-0-1 Kanagawa (JP). 田中 功  
行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND (TANAKA, Isao) [JP/JP]; 〒4000021 山梨県甲府市宮

[続葉有]

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  AND COMPOUND OF SAME TYPE, AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF(54) 発明の名称: 電気伝導性  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  及び同型化合物とその製造方法

A...1000/TEMPERATURE ( $\text{K}^{-1}$ )  
B...TEMPERATURE (K)  
C...ELECTRIC CONDUCTIVITY (COMMON  
LOGARITHM) ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

(57) Abstract: A compound comprising  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  compound,  $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  compound or a mixed crystal compound containing  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ , and electrons introduced in the compound at a high concentration; and a method for preparing the compound comprising the electrons introduced through substituting many free oxygen atoms with electrons, which comprises providing a hydrostatic pressure press formed product of single crystals or a fine powder and holding the formed product in a gaseous alkali metal or alkaline earth metal at about  $700^\circ\text{C}$ , or comprises holding a hydrostatic pressure press formed product of a powder at about  $1600^\circ\text{C}$  in a carbon crucible, followed by slow cooling, or comprises shooting rare gas ions into a thin film of said compound kept at about  $600^\circ\text{C}$ . A compound obtained by substituting all the free oxygen atoms of said compound with electrons can be regarded as an electrode compound having  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$  or  $[\text{Sr}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$  as a cation and electrons as anions. Conventionally, in a solid solution system of CaO or SrO with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a substance exhibiting a high electric conductivity ( $> 10^4 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) at room temperature has been difficult to prepare.

(57) 要約: CaO又はSrOと $\text{Al}_2\text{O}_3$ の固溶系において、室温で高い電気伝導性 ( $> 10^4 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) を有する物質を得ることは困難であった。  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  化合物、又は  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  との混晶化合物に高濃度に電子を導入した化合物。フリー酸素をすべて電子で置換した該化合物は、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$  ( $4e^-$ ) 又は、 $[\text{Sr}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$  ( $4e^-$ ) を陽イオン、電子を陰

イオンとしたエレクトライド化合物とみなすことができる。単結晶や微

[続葉有]



前町 7 番地 山梨大学工学部付属クリスタル科学研究センター内 Yamanashi (JP).

(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒2350036 神奈川県横浜市磯子区中原 4-26-32-211 西特許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

粉末の静水圧プレス成形体をアルカリ金属又はアルカリ土類金属蒸気中で 700℃程度に保持するか、粉末の静水圧プレス成形体をカーボン坩堝中で 1600℃程度に保持し徐冷するか、600℃程度に保持した該化合物薄膜に希ガスイオンを打ち込むことによって、多くのフリー酸素を電子で置換できる。

## 明 細 書

1 電気伝導性  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  及び同型化合物とその製造方法

## 技術分野

本発明は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物（以下C12A7と記す。）、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物  
5 （以下S12A7と記す）、又は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物に高濃度  
に電子を導入した化合物、これら化合物の製造方法と、これら化合物の用途に関  
する。

## 背景技術

10 1970年にH. B. Bartlらは、C12A7結晶が2分子を含む単位胞にある66個の酸素の  
うち2個を、結晶中に存在するケージ内の空間に「フリー酸素」として包接して  
いるという、特異な特徴を持つことを示していた（非特許文献1）。以後、この  
フリー酸素が種々の陰イオンに置換できることが明らかにされた。

本発明者らの一人である細野は、 $\text{CaCO}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 又は $\text{Al}(\text{OH})_3$ を原料とし、空气中  
15 で $1200^\circ\text{C}$ の温度で固相反応により合成したC12A7結晶の電子スピン共鳴を測定  
することで、 $1 \times 10^{19}$ 個 $\text{cm}^{-3}$ 程度の $\text{O}_2^-$ が包接されていることを発見し、フリー酸  
素の一部が $\text{O}_2^-$ の形でケージ内に存在するというモデルを提案した（非特許文献  
2）。

本発明者らは、カルシウムとアルミニウムを概略12:14の原子当量比で混合し  
20 た原料を、雰囲気と温度を制御した条件下で固相反応させ、 $10^{20}$ 個 $\text{cm}^{-3}$ 以上の高

1 濃度の活性酸素種を包接するC12A7化合物が得られることを新たに見出した。その化合物自体、その製法、包接イオンの取り出し手段、活性酸素イオンラジカルの同定法、及び該化合物の用途に関する発明について、特許出願した（特許文献1）。

5 また、該化合物中のOH<sup>-</sup>イオンなど酸素以外のアニオン濃度を制御し、700℃付近で、活性酸素を包接させたり、取り出したりする方法を新たに見出し、これに関する発明を特許出願した（特許文献2）。さらに、活性酸素を高濃度に含むC12A7化合物に電場を印加することで、高密度のO<sup>-</sup>イオンビームを取り出せることを見出し、これに関する発明を特許出願した（特許文献3）。

10 また、水中、水分を含む溶媒中、又は水蒸気を含む気体中で水和反応させたC12A7化合物粉末を、酸素雰囲気中で焼成することにより、OH<sup>-</sup>イオンを $10^{21}$ 個cm<sup>-3</sup>以上の濃度で含むC12A7化合物を合成し、その化合物自体、その製法、OH<sup>-</sup>イオンの同定法、及び該化合物の応用に関する発明について、特許出願した（特許文献4）。

15 また、水素陰イオンを含むC12A7化合物が高速イオン伝導を示す物質であること、電場の印加によりその水素陰イオンを真空中に引き出せることを見出した。さらには、紫外線又はX線照射により緑色の着色が生じること、同時に電氣的絶縁体から電気伝導体に永続的に変化し、加熱又は強い可視光の照射により再び絶縁状態に戻せることも発見し、これの応用に関する発明について特許出願した  
20 （特許文献5）。

また、C12A7化合物と同等の結晶構造を持つ化合物として、S12A7化合物が知られている（非特許文献3）。本発明者らは、S12A7についてもその合成方法と活

1 性酸素イオンの包接方法、該化合物の応用に関する発明を特許出願した（特許文献6）。

さらに、C12A7、S12A7、及びそれらの混晶化合物にアルカリ金属ないしイオンを包接させ、 $10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上の電気伝導性が得られることを発見し、特許出  
5 願した（特許文献7）

エレクトライド(Electride)化合物は、J. L. Dyeがはじめて提案した概念（非特許文献4）で、クラウンエーテルを陽イオンとし、電子を陰イオンとした化合物などではじめて実現した。エレクトライドは、陰イオンとして含まれる電子のホッピングにより電気伝導性を示す事が知られている。その後いくつかの有機化合物  
10 物エレクトライドが見出されたが、これらの化合物は、いずれも、 $100^\circ \text{ K}$ 程度以下の低温でのみ安定であり、空気や水と反応する著しく不安定な化合物である。

最近、シリカを骨格とするゼオライト化合物粉末に、セシウムをドーピングすることで無機エレクトライド化合物が見出された。シリカゼオライトにクラウンエー  
15 テルのような錯形成の役割を演じさせ、室温安定化を狙ったものである。しかしながら、この化合物も、水分との反応性が高く、化学的に不安定である（非特許文献5）。また、エレクトライド化合物の優れた電子放出特性を用いたダイオードが提案されている（特許文献8）が、これまで得られたエレクトライド化合物が温度及び化学的に不安定なため、提案された真空ダイオードは低温でしか作動  
20 しない。

特許文献1 特願2001-49524(特開2002-3218号公報)

特許文献2 特願2001-226843(特開2003-40697号公報)

- 1 特許文献 3 特願2001-377293
- 特許文献 4 特願2001-117546 (特開2002-316867号公報)
- 特許文献 5 特願2002-117314
- 特許文献 6 特願2002-045302 (特開2003-238149号公報)
- 5 特許文献 7 特願2002-188561
- 特許文献 8 米国特許第5,675,972号 明細書・図面
- 非特許文献 1 H. B. Bartl and T. Scheller, Neues Jahrb. Mineral, Monatsh. (1970), 547
- 非特許文献 2 H. Hosono and Y. Abe, Inorg. Chem. 26, 1193, (1987), 「材料科学」, 第33巻, 第4号, p171-172, (1996)
- 10 非特許文献 3 O. Yamaguchi et al., J. Am. Ceram. Soc. 69[2]C-36, (1986)
- 非特許文献 4 F. J. Tehan, B. L. Barrett, J. L. Dye, J. Am. Chem. Soc., 96, 7203-7208 (1974)
- 非特許文献 5 A. S. Ichimura, J. L. Dye, M. A. Camblor, L. A. Villaescusa, J. Am. Chem. Soc, 124, 1170, (2002)
- 15

#### 発明の開示

(発明が解決しようとする課題)

これまで、CaO、又はSrOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶系において、室温で高い電気伝導性 (>10<sup>-4</sup>Scm<sup>-1</sup>) を有する物質を得ることは困難であった。また、上に述べた水素陰イオンを包接したC12A7、S12A7、又はそれらの混晶化合物では、永続的な電気伝導性を実現するためには、紫外線照射の処理が必要であり、高温にすると、

20

1 電気伝導率が低下するなどの問題があった。

また、アルカリ金属を包接して、電気伝導性を発現する方法は、アルカリ金属  
ないしイオンを、化合物内部まで、大量に包接させる事が難しく、高い伝導度が  
得にくいという問題点があった。すなわち、水素イオン及びアルカリ金属イオン  
5 包接による方法では、C12A7、S12A7、又はそれらの混晶化合物に含まれるフリー  
酸素イオンを、高濃度、あるいはフリー酸素イオンのすべてを電子で置換する  
事はできなかった。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、水素陰イオン及びアルカリ金属イオンを包接したC12A7、S12A  
10 7、又はそれらの混晶化合物に関する研究から得られた知見を基に研究を重ねた  
結果、高温のアルカリ金属又はアルカリ土類金属蒸気中に保持されたC12A7、S12  
A7、又はそれらの混晶化合物の単結晶又は該化合物微粉末の静水圧プレス成形体  
が、紫外線照射を行わないにも関わらず、黒緑色の着色を生じていること、また  
同時に、1 S/cm以上の高い電気伝導性を有していることを発見した。

15 該化合物の光吸収スペクトル、電子スペクトル及びX線回折スペクトルなどを  
解析して、C12A7、S12A7、又はそれら混晶化合物中のほとんどのフリー酸素イオ  
ンが引き抜かれ、引きぬかれた各酸素イオン当り2個の電子を該化合物中に残留  
させている事を見出した。

C12A7化合物、又は、S12A7化合物中に含まれるフリー酸素をすべて電子 ( $e^-$   
20 と記述。) で置換した場合は、該化合物は、 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} (4e^-)$  又は、  
 $[Sr_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} (4e^-)$  と記述される。該化合物は、 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}$   
又は、 $[Sr_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}$ を陽イオン、電子を陰イオンとしたエレクトライド化

1 化合物とみなす事ができる。

また、C12A7、S12A7、又はそれらの混晶化合物微粉末を、好ましくは、静水圧  
プレスで成形し、還元雰囲気中、好ましくは、蓋をしたカーボン坩堝中で、16  
00℃程度に保持し、徐冷する事によっても、ほとんど全てのフリー酸素を電子  
5 で置換できることを発見した。さらに、500℃以上、1400℃以下の温度、  
最も好ましくは、600℃に保持したC12A7、S12A7、又はそれらの混晶化合物薄  
膜に希ガスイオンを打ち込む事によっても、多くのフリー酸素を電子で置換でき  
ることを発見した。

本発明は、安定な固体材料であるC12A7、S12A7、又はそれらの混晶化合物をアル  
10 ルカリ金属蒸気又はアルカリ土類金属蒸気中に高温に保持する処理、カーボン坩  
堝中に高温に保持して、徐冷する処理、又は昇温した該化合物薄膜への希ガスイ  
オン打ち込みにより、本来は電氣的絶縁体であるC12A7、S12A7、又はそれらの混  
晶化合物を電気伝導体に永続的に変化させる方法を提供する。

特に、高温でのアルカリ金属又はアルカリ土類金属蒸気処理法、又は、カーボ  
15 ン坩堝中での高温保持及び徐冷処理法では、ほぼ完全にフリー酸素を引き抜き、  
電子で置換することができ、熱的、化学的に安定な無機固体エレクトライド化合  
物を製造することができる。安定な固体エレクトライド化合物は、室温で動作す  
る電子放出材として利用できる。また、電子は強い還元作用を有しており、さら  
に、フリー酸素を電子で置換した化合物およびエレクトライドは、酸素雰囲気  
20 晒したり、酸素を含む化合物と接触させた場合、酸素を強く吸収するので、これ  
らの化合物および粉末は、還元材料として応用することができる。

さらに、本発明は、該エレクトライド化合物を、酸素、水素、又は窒素雰囲気



1 中で熱処理して、電子を陰イオンで置換し、C12A7、S12A7、又はそれらの混晶化合物に、 $O^-$ 、 $H^-$ 又は $N^-$ を選択的かつ大量に包接させる方法を提供する。

すなわち、本発明は、下記のものからなる。

(1) ケージ中に含まれるフリー酸素イオンのうち、 $1 \times 10^{18}$ 個/ $cm^3$ 以上、  
 5 1.  $1 \times 10^{21}$ 個/ $cm^3$ 未満のフリー酸素イオンを、該酸素イオン1個当り2個の電子で置換した、 $2 \times 10^{18}$ 個以上、2.  $2 \times 10^{21}$ 個/ $cm^3$ 未満の電子をケージ中に含み、室温の電気伝導率が、 $10^{-4}S/cm$ 以上、 $10^3S/cm$ 未満である事を特徴とする $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物。

(2) ケージ中に含まれるフリー酸素イオンのうち、 $1 \times 10^{18}$ 個/ $cm^3$ 以上、  
 10 1.  $1 \times 10^{21}$ 個/ $cm^3$ 未満のフリー酸素イオンを、該酸素イオン1個当り2個の電子で置換した、 $2 \times 10^{18}$ 個以上、2.  $2 \times 10^{21}$ 個/ $cm^3$ 未満の電子をケージ中に含み、室温の電気伝導率が、 $10^{-4}S/cm$ 以上、 $10^3S/cm$ 未満である事を特徴とする $12SrO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物。

(3) ケージ中に含まれるフリー酸素イオンのうち、 $1 \times 10^{18}$ 個/ $cm^3$ 以上、  
 15 1.  $1 \times 10^{21}$ 個/ $cm^3$ 未満のフリー酸素イオンを、該酸素イオン1個当り2個の電子で置換した、 $2 \times 10^{18}$ 個以上、2.  $2 \times 10^{21}$ 個/ $cm^3$ 未満の電子をケージ中に含み、室温の電気伝導率が、 $10^{-4}S/cm$ 以上、 $10^3S/cm$ 以下である事を特徴とする $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ と $12SrO \cdot 7Al_2O_3$ との混晶化合物。

20 (4) ケージ中に含まれるほぼすべてのフリー酸素イオンを、該酸素イオン当り、2個の電子( $e^-$ と記述。)で置換した事を特徴とする、実質的に $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}$ ( $4e^-$ )と記述されるエレクトライド $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物。

1 (5) ケージ中に含まれるほぼすべてのフリー酸素イオンを、該酸素イオン当り、  
2個の電子で置換した事の特徴とする、実質的に $[\text{Sr}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} (4e^-)$   
と記述されるエレクトライド $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

5 (6) ケージ中に含まれるほぼすべてのフリー酸素イオンを、該酸素イオン当り、  
2個の電子で置換した事の特徴とする、実質的に $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$   
( $4e^-$ ) と記述される $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混  
晶エレクトライド化合物。

(7) アルカリ金属又はアルカリ土類金属蒸気中で、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 単  
結晶又は該化合物微粉末の静水圧プレス成形体、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶  
10 又は該化合物微粉末の静水圧プレス成形体、又は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物  
と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 混晶化合物の単結晶又は該混晶化合物微粉末の静水圧  
プレス成形体を $600^\circ\text{C}$ から $800^\circ\text{C}$ の温度範囲に4時間以上240時間未満保  
持して、フリー酸素イオンを電子で置換することを特徴とする上記(1)から  
(6)のいずれかの化合物の製造方法。

15 (8) アルカリ金属として、ナトリウム又はリチウム、アルカリ土類金属として、  
マグネシウム又はカルシウムを用いる事の特徴とする上記(7)の化合物の製造  
方法。

(9)  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、又は  
 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物との混晶化合物の  
20 微粉末 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の融液を冷却・固化して、フリー酸素イオンを電  
子で置換することを特徴とする上記(1)から(6)のいずれかに記載の化合物  
の製造方法。

1 (10)  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、又は  
12  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物との混晶化合物  
の微粉末の融液を、還元雰囲気で、 $1550^\circ\text{C}$ 超、 $1650^\circ\text{C}$ 未満、1分超、2  
時間未満保持して、室温まで、徐冷することを特徴とする上記(9)記載の化合  
5 物の製造法。

(11) 上記(10)の還元雰囲気が蓋をしたカーボン坩堝中雰囲気であること  
を特徴とする上記(9)記載の化合物の製造方法。

(12)  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物薄膜、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物薄  
膜、又は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物との混  
10 晶化合物薄膜を、 $500^\circ\text{C}$ 以上、 $1400^\circ\text{C}$ 以下の温度に保持して、該化合物薄  
膜に希ガス(Ar, Kr又はXe)イオンを打ち込み、フリー酸素イオンを電子で置換  
することを特徴とする上記(1)から(3)のいずれかの化合物の製造方法。

(13) 上記(1)から(6)のいずれかの化合物を出発物質として用いる事を  
特徴とする、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、  
15 又は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物との混晶化  
合物へ、 $\text{O}^-$ 、 $\text{H}^-$ 、又は $\text{N}^-$ を、 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以上の高濃度かつ高純度に包  
接させる方法。

(14) 上記(11)の方法により得られた、 $\text{N}^-$ イオンを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以  
上包接することを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{A}$   
20  $12\text{O}_3$ 化合物、又は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と  
の混晶化合物。

(15) 上記(1)から(6)のいずれかの化合物を用いる事を特徴とする電子

1 放出材料。

(16) 上記(1)から(6)のいずれかに記載された化合物を用いることを特徴とする還元材料。

5 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1における試料1～4の光吸収スペクトルを示すグラフである。第2図は、実施例1における試料5、6の拡散反射スペクトルからクベルカームンク法により求めた光吸収スペクトルを示すグラフである。第3図は、実施例1における試料1～6の電気伝導の温度変化を示すグラフである。第4図は、  
10 実施例1により作成したエレクトライドC12A7化合物の加速電圧と電流の関係を  
示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明において出発物質とされるものは、純粋なC12A7化合物でもよいし、  
15 処理中にC12A7特有の結晶構造が破壊されない限りは、カルシウムとアルミニウムの一部又はカルシウム又はアルミニウムの全てが他の元素で置換されたC12A7化合物と同等の結晶構造をもつ混晶や固溶体（以下、これらを同型化合物と略称する）でもよい。

C12A7化合物と同型の結晶構造をもつ化合物として現在S12A7が知られており、  
20 CaとSrの混合比を自由に変化させることができる。つまり、C12A7とS12A7の混晶化合物でもよい。また、出発物質に最初から包接されている陰イオンの種類や量は、フリー酸素の引き抜き及び電子との置換効果に大きな影響を及ぼさない。さ

1       らに、出発物質の形態は、粉末、膜、多結晶体、単結晶のいずれでもよい。

      出発物質であるC12A7は、カルシウムとアルミニウムを原子当量比で12:14含む原料を用い、焼成温度1200℃以上、1415℃未満で固相反応させることで合成される。代表的な原料は炭酸カルシウムと酸化アルミニウムである。

5       単結晶は、固相反応で得られたC12A7を前駆体として、帯融法（FZ法）によって得ることができる。C12A7単結晶の育成には、棒状のセラミック前駆体に赤外線を集光しながら前駆体棒を引き上げることにより溶融帯を移動させて、溶融帯—凝固部界面に単結晶を連続的に成長させる。本発明者らは、高濃度の活性酸素種を含むC12A7化合物単結晶と、気泡の無いC12A7単結晶の製造方法に関する発明  
10       について特許出願している（特許文献2；特願2001-226843号、特開2003-40697号公報）。

      出発物質のC12A7化合物又は同型化合物の単結晶を、アルカリ金属又はアルカリ土類金属蒸気を含む雰囲気中、600℃以上、800℃未満の温度、望ましくは700℃の温度に、4時間から240時間保持した後、300℃／時間程度の  
15       降温度速度で室温まで冷却する。アルカリ金属又はアルカリ土類金属蒸気を含む雰囲気は、石英ガラスのような熱的、化学的耐久性のある容器中にアルカリ金属片や粉末又はアルカリ土類金属片や粉末と出発物質を真空封入するとよい。

      アルカリ金属は、C12A7化合物及び同型化合物の単結晶中に包接されることもあるので、フリー酸素を引き抜く目的のためには、包接される事の少ないアルカリ  
20       土類金属蒸気を用いる事が望ましく、出発原料がC12A7化合物の場合は、出発原料中に含まれるカルシウム金属蒸気が最も望ましい。アルカリ金属又はアルカリ土類金属蒸気は、単結晶の表面に堆積し、単結晶内部に包接されているフリー

1 酸素と反応して、例えば、カルシウムを用いた場合は、表面に酸化カルシウム層を形成する。単結晶を保持する温度が600℃未満、特に500℃以下では、フリー酸素の引き抜き反応が著しく遅く、800℃以上では、フリー酸素の引き抜きが急速に進み、C12A7化合物及び同型化合物が分解してしまう。

5 保持時間の長さと共に、引き抜かれるフリー酸素量が増加し、表面の酸化カルシウム層が厚くなる。700℃で、240時間保持するとほぼ全量のフリー酸素が引き抜かれ、電子と置き換わり、酸化カルシウム層の内側にエレクトライドC12A7化合物が形成される。引き抜かれたフリー酸素量は、X線回折スペクトル、酸化カルシウム層の厚さ、0.4 eVにピークを持つ光吸収バンド強度、電気伝導度から求める事ができる。

出発物質のC12A7化合物及び同型化合物の微粉末を一軸プレスで成形した後、更に、静水圧プレスで追加成形する。静水圧プレスができる様に出発物質が成形されていれば、最初の一軸プレスを省略してもよい。一軸プレスの成形圧は、約200 kg/cm<sup>2</sup>以上、約400 kg/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは、300 kg/cm<sup>2</sup>程度とし、静水圧プレスの成形圧は、2000 kg/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。

得られた成形体を、還元雰囲気、好ましくは、蓋付きのカーボン坩堝中に入れ、該坩堝を蓋付きアルミナ坩堝中に設置し、1550℃以上、1650℃未満、好ましくは約1600℃に昇温して、該温度に1分以上、2時間未満、好ましくは1時間保持した後、冷却する。保持温度が上記の範囲より高温では、単相のC12A7化合物及び同型化合物を生成する事ができない。また、保持温度が1550℃未満では、単相のC12A7化合物及び同型化合物を生成する事はできるが、フリー酸素と電子の置換が起こらない。また、保持時間が、1分未満では、 $1 \times 10^{18}$ 個

- 1 / c m<sup>3</sup>未満のフリー酸素しか電子と置換しない。また、2時間以内にほぼ全量のフリー酸素と電子の置換が完了するので、2時間以上保持する必要はない。

粉末をこのような圧力で加圧成形することにより、フリー酸素引き抜き反応の速度が緩和されると考えられ、フリー酸素引き抜き後もC12A7化合物が得られる。

- 5 加圧成形せずに微粉末の状態でフリー酸素引き抜き反応を行うと、生成物は、3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相 (C 3 A) 又はCaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相 (C A) に分解してしまい、これらの相にはケージが存在しないので、電子を包接することができない。

- 昇温速度は400℃/時間程度とする。降温速度は400℃/時間程度で、室温まで冷却する。昇温速度は、生成物に大きな影響を与えず、通常の電気炉では  
10 400℃/時間程度が得やすい。昇温速度を500℃/時間以上に著しく早くするためには、大容量の電気炉が必要となる。降温速度が500℃/時間以上と著しく大きいと得られた化合物がガラス状となり結晶化しにくい。

- カーボン坩堝を直接電気炉中に設置しても生成物は得られるが、電気炉のヒーターからの汚染を防ぐため、さらに、カーボン坩堝の大気との反応を緩和するため、  
15 カーボン坩堝を、アルミナ坩堝中に設置した方がよい。得られた化合物は、黒色（粉末は緑色）で、X線回折によりC12A7相であることが分かる。また、約1 S / c mの電気伝導度を示し、フリー酸素イオンが電子で置換されている事が確認できる。

- C12A7化合物同型化合物の多結晶薄膜は、該化合物の焼結体をターゲットとして、  
20 MgO基板上に、パルスレーザー堆積法により、アモルファス膜を形成した後、大気中で約1100℃に保持する事により得られる。

MgO基板上に堆積したC12A7化合物又は同型化合物の多結晶薄膜を、600℃に

1 保持し、360 kV程度に加速したArイオンを該薄膜に打ち込んだ。イオン打ち込み前の薄膜は、電気絶縁性を示す。ドーズ量が $5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ に対して、約  
1 S/cmの電気伝導性が得られる。ラザフォード後方散乱スペクトルから、Ar  
イオンは膜中に含まれていないことが確認される。したがって、Arイオンがフ  
5 リー酸素イオンに衝突し、ノックオン効果により、フリー酸素イオンが膜外にはじ  
き出され、電気的中性を保つために、電子が膜中に残ったと考えられる。

フリー酸素が引き抜かれたエレクトライドC12A7化合物では、電気的中性を保  
つために、酸素イオン1個当り、2個の電子が化合物中に残される。こうしたフ  
リー酸素と置換した電子は、ケージ中に緩く束縛されており、ケージ間をホッピ  
10 ングして移動する事ができる。フリー酸素量は、化合物中に $1.1 \times 10^{21} \text{個} / \text{cm}^3$   
程度含まれているので、その全量を電子で置換した場合、電子濃度は、 $2.2 \times 10^{21} \text{個} / \text{cm}^3$ となる。室温での電子の移動度は約 $0.1 \text{cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{秒})$   
あるので、電気抵抗は、約100 S/cmとなる。また、ケージ中に緩く束縛さ  
れた電子により、0.4 eV及び2.8 eVにピークを持つ2つの光吸収バンド  
15 が生じる。このために、電子の包接量の増加と共に、C12A7化合物は、黄色、緑、  
黒緑色に着色する。また、これらの吸収バンドの強度から、包接されている電子  
量を求める事ができる。

C12A7化合物及び同型化合物中に含まれる電子は、ケージ内に緩く束縛されて  
いるので、室温で、外部から高電場を印加する事により、外部に取り出す事が  
20 できる。すなわち、電子を大量に含むC12A7化合物及び同型化合物は、電子放出材  
料として使用する事ができる。電子放出は広い温度範囲で起こり、室温でも10  
 $\mu\text{A}$ 程度の電流が得られる。



1       ほとんど全てのフリー酸素イオンを電子で置換したC12A7化合物及び同型化合物では、ケージ中に、電子のみが包接されており、陰イオンは、ほとんど包接されていない。該C12A7化合物又は同型化合物を、純粋な特定の気体分子、イオン  
5       又はラジカル雰囲気中で、高温に保持すると、該分子、イオン又はラジカルが、C12A7化合物又は同型化合物内にとり込まれ、電子と結合して、一価のアニオンとして、ケージ内に包接される。

すなわち、上記雰囲気中にエレクトライドC12A7又は同型化合物を保持することにより、特定の一定価アニオンを高濃度かつ選択的に包接するC12A7化合物又は同型化合物を作製する事ができる。特定の気体分子としては、酸素、水素及び窒素が可能で、その結果、 $O^-$ 、 $H^-$ 又は、 $N^-$ イオンを大量かつ選択的に包接するC1  
10       2A7化合物又は同型化合物を作製する事ができる。

$O^-$ イオンを包接するC12A7化合物及び同型化合物は、酸化触媒及び $O^-$ ビーム発生材料などとして応用することができる（特許文献1参照）。 $H^-$ イオンを包接するC12A7化合物及び同型化合物は、紫外線照射により電導パターンの形成、  
15        $H^-$ ビーム発生材料などとして応用することができる（特許文献5参照）。また、 $N^-$ イオンを包接するC12A7化合物及び同型化合物は、窒化触媒としての応用が期待される。

(実施例)

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

## 20   実施例 1

帯融法（FZ法）によって作製したC12A7単結晶を $0.4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ の薄板に加工し、両面を鏡面研磨した（試料1とする）。該単結晶薄板とカルシ

1 ウム金属片を、石英管中に入れ、真空封入した。5個の該試料を、700℃で、それぞれ4時間、12時間、18時間、40時間及び240時間保持した（保持時間の異なる結晶薄板をそれぞれ、試料2、3、4、5、及び6とする。）。保持時間が長くなるにつれて、C12A7単結晶薄板は、黄色、緑から黒へと着色した  
5 が、表面層は透明であり、該表面層は、X線回折スペクトルから、酸化カルシウムである事が確認された。酸化カルシウム層を除去した結晶薄板は、X線回折パターンから、C12A7の結晶構造を維持していることが分かった。

しかし、240時間保持した試料6では、X線回折ピークの相対強度から、フリー酸素が引き抜かれている事が分かった。第1図に、試料1～4の光吸収スペクトルを示す。700℃での保持時間の増加と共に、2.8 eVにピークを持つ  
10 光吸収バンドの強度が増加している。この吸収バンドは、ケージ内に束縛された電子によるものであり、吸収強度の増加は、保持時間の増加と共に、電子濃度が増加していることを示している。

第2図は、試料5、6の拡散反射スペクトルからクベルカームンク法により求めた光吸収スペクトルを示す。2.8 eVにピークを持つ光吸収バンドが増大し  
15 ており、ケージ中に包接された電子濃度がさらに増加していることがわかる。

第3図は、試料1～6の電気伝導の温度変化を示したものである。保持時間の増加と共に、室温での電気伝導率が増加しており、ケージ中に包接された電子の濃度が増加していることがわかる。光拡散反射及び電気伝導度から、試料6では、  
20 包接される電子の数は、 $2 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ であり、これは、ほぼ全てのフリー酸素イオンが電子で置換された事を示している。すなわち、カルシウム金属蒸気中に、700℃、240時間保持する事により、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{128}\text{O}_{64}]^{4+} (4e^-)$ と

1 記述されるエレクトライドC12A7化合物を作成することができた。

## 実施例 2

C12A7化合物微粉末を、 $300\text{ kg/cm}^2$ の一軸加圧で成形後、さらに、 $2000\text{ kg/cm}^2$ の静水圧プレスにより、追加成形した。2個の該成形体を、  
5 それぞれ蓋付きカーボン坩堝に入れ、さらに、蓋付きアルミナ坩堝に入れ、 $400^\circ\text{C}$ ／時間の昇温速度で、一方を $1550^\circ\text{C}$ まで、他方を $1600^\circ\text{C}$ まで昇温させた後、1時間保持し、 $400^\circ\text{C}$ ／時間の降温速度で室温まで冷却した。

得られた固形物は、緻密で、黒緑色を呈しており、 $1600^\circ\text{C}$ に保持した固形物は、 $1550^\circ\text{C}$ に保持した固形物よりも、より黒色度が大きかった。 $1550^\circ\text{C}$ 及び $1600^\circ\text{C}$ に保持した固形物の電気伝導率は、それぞれ約 $5\text{ S/cm}$ 及び約 $10\text{ S/cm}$ であった。X線回折パターンから、両固形物ともC12A7化合物単相であり、固形物の上下方向は、 $\langle 111 \rangle$ 方向に強く配向していた。

以上のことから、加圧成形したC12A7微粉末を、カーボン坩堝中で、 $1550^\circ\text{C}$ 又は $1600^\circ\text{C}$ で熱処理する事により、C12A7中のフリー酸素を電子で置換する事ができた。特に、 $1600^\circ\text{C}$ に保持した場合は、ほぼ全てのフリー酸素を電子で置換でき、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} (4\text{ e}^-)$ と記述されるエレクトライドC12A7化合物を作成することができた。

## 比較例 1

C12A7粉末を3個の試料として、それぞれ蓋付きカーボン坩堝に入れ、さらに、  
20 蓋付きアルミナ坩堝に入れ、 $400^\circ\text{C}$ ／時間の昇温速度で、それぞれ $1480^\circ\text{C}$ 、 $1550^\circ\text{C}$ 、及び $1600^\circ\text{C}$ まで昇温させた後、1時間保持し、 $400^\circ\text{C}$ ／時間の降温速度で室温まで冷却した。 $1480^\circ\text{C}$ に保持した試料は、透明なC12A7で、

1 電気絶縁体であり、フリー酸素と電子の置換は起こらなかった。1550℃及び  
1600℃に保持した試料は、C3A相とCA相に分解し、C12A7相は得られなかった。

以上のことから、微粉末を静水圧プレス加圧成形するプロセスを省略し、[Ca  
24Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup> (4 e<sup>-</sup>) と記述されるエレクトライドC12A7化合物を粉末原料から  
5 直接作成することは試料を1600℃に保持してもできないことが分かった。

### 実施例 3

MgO基板上に堆積したC12A7化合物薄膜を、600℃の温度に保持し、360 k  
V程度に加速したArイオンを、該薄膜に打ち込んだ。イオン打ち込み前の薄膜は、  
電気絶縁性を示したが、Arイオン打ち込みドーズ量が $5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ のとき、  
10 約1 S/cmの電気伝導性が得られた。ラザフォード後方散乱スペクトルから、  
Arイオンは膜中に含まれていないことが確認された。

したがって、Arイオンがフリー酸素イオンに衝突し、ロックオン効果により、  
フリー酸素イオンが膜外にはじき出され、電気的中性を保つために、電子が膜中  
に残ったと考えられる。すなわち、高温状態のC12A7薄膜に、Arイオンを打ち込  
15 む事により、フリー酸素を電子で置換して、電気伝導性を発現する事ができた。

### 実施例 4

実施例 1 により作成したエレクトライドC12A7化合物（試料 6）の裏面に白金  
電極を形成し、もう一方の表面に、表面から0.05 mm離れた位置に銅電極を  
設置し、銅電極をプラス極として、室温で、両電極間に、加速電圧を印加した。  
20 第4図に示す様に、加速電圧が $3 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 付近から、電流が流れ始めた。  
すなわち、エレクトライドC12A7化合物は、室温での電子放出材料として機能す  
る事が分かった。なお、電流が流れ始める加速電圧は、試料の表面状態に依存す

1 る。

#### 実施例 5

実施例 1 により作成したエレクトライド化合物（試料 6）を石英ガラス板上に  
直接接触させ、石英管中に真空封入し、800℃に、5 分間保持した。石英ガラ  
5 スのエレクトライドに接触している部分は、茶色に着色した。また、着色部の光  
電子スペクトルから、1 酸化シリコン（SiO）が生成していることがわかった。  
すなわち、エレクトライドと接触することにより、石英ガラス（SiO<sub>2</sub>）が S  
i O に還元されており、エレクトライドが低温での還元剤として機能することが  
示された。

10

15

20

1

## 請 求 の 範 囲

1. ケージ中に含まれるフリー酸素イオンのうち、 $1 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>3</sup>以上、  
 1.  $1 \times 10^{21}$ 個/cm<sup>3</sup>未満のフリー酸素イオンを、該酸素イオン1個当り2  
 5 個の電子で置換した、 $2 \times 10^{18}$ 個以上、2.  $2 \times 10^{21}$ 個/cm<sup>3</sup>未満の電子を  
 ケージ中に含み、室温の電気伝導率が、 $10^{-4}$ S/cm以上、 $10^3$ S/cm未  
 満である事を特徴とする  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。
2. ケージ中に含まれるフリー酸素イオンのうち、 $1 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>3</sup>以上、  
 1.  $1 \times 10^{21}$ 個/cm<sup>3</sup>未満のフリー酸素イオンを、該酸素イオン1個当り2  
 10 個の電子で置換した、 $2 \times 10^{18}$ 個以上、2.  $2 \times 10^{21}$ 個/cm<sup>3</sup>未満の電子を  
 ケージ中に含み、室温の電気伝導率が、 $10^{-4}$ S/cm以上、 $10^3$ S/cm未  
 満である事を特徴とする  $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。
3. ケージ中に含まれるフリー酸素イオンのうち、 $1 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>3</sup>以上、  
 1.  $1 \times 10^{21}$ 個/cm<sup>3</sup>未満のフリー酸素イオンを、該酸素イオン1個当り2  
 15 個の電子で置換した、 $2 \times 10^{18}$ 個以上、2.  $2 \times 10^{21}$ 個/cm<sup>3</sup>未満の電子を  
 ケージ中に含み、室温の電気伝導率が、 $10^{-4}$ S/cm以上、 $10^3$ S/cm以  
 下である事を特徴とする  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と  $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との  
 混晶化合物。
4. ケージ中に含まれるほぼすべてのフリー酸素イオンを、該酸素イオン当り、  
 20 2個の電子(e<sup>-</sup>と記述。)で置換した事を特徴とする、実質的に  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$  (4e<sup>-</sup>) と記述されるエレクトライド  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。
5. ケージ中に含まれるほぼすべてのフリー酸素イオンを、該酸素イオン当り、

- 1 2個の電子で置換した事の特徴とする、実質的に $[\text{Sr}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$  ( $4e^-$ )  
と記述されるエレクトライド $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。
6. ケージ中に含まれるほぼすべてのフリー酸素イオンを、該酸素イオン当り、  
2個の電子で置換した事の特徴とする、実質的に $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$   
5 ( $4e^-$ ) と記述される $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混  
晶エレクトライド化合物。
7. アルカリ金属又はアルカリ土類金属蒸気中で、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結  
晶又は該化合物微粉末の静水圧プレス成形体、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 単結晶又  
は該化合物微粉末の静水圧プレス成形体、又は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物と  
10  $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 混晶化合物の単結晶又は該混晶化合物微粉末の静水圧プ  
レス成形体を $600^\circ\text{C}$ から $800^\circ\text{C}$ の温度範囲に4時間以上240時間未満保持  
して、フリー酸素イオンを電子で置換することを特徴とする請求の範囲第1項か  
ら第6項のいずれかに記載される化合物の製造方法。
8. アルカリ金属として、ナトリウム又はリチウム、アルカリ土類金属として、  
15 マグネシウム又はカルシウムを用いる事の特徴とする請求項7記載の化合物の製  
造方法。
9.  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、又は $12$   
 $\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物との混晶化合物の微  
粉末の融液・固化して、フリー酸素イオンを電子で置換することを特徴とする請  
20 求の範囲第1項から第6項のいずれかに記載の化合物の製造方法。
10.  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、又は $1$   
 $2\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物との混晶化合物の

1 微粉末の融液を、還元雰囲気で、1550℃超、1650℃未満、1分超、2時間未満保持して、室温まで、徐冷することを特徴とする請求の範囲第9項記載の化合物の製造法

1 1. 請求の範囲第10項記載の還元雰囲気が蓋をしたカーボン坩堝中雰囲気で  
5 あることを特徴とする請求の範囲第9項記載の化合物の製造方法。

1 2.  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物薄膜、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物薄膜、  
又は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物との混晶化合物薄膜を、500℃以上、1400℃以下の温度に保持して、該化合物薄膜に希ガス (Ar, Kr又はXe) イオンを打ち込み、フリー酸素イオンを電子で置換する  
1 0 ことを特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の化合物の製造方法。

1 3. 請求の範囲第1項から第6項のいずれかに記載された化合物を出発物質として用いる事を特徴とする、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、又は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物との混晶化合物へ、 $\text{O}^-$ 、 $\text{H}^-$ 、又は $\text{N}^-$ を、 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上の高濃度かつ高純度に包接させる方法。  
1 5

1 4. 請求の範囲第13項に記載する方法により得られた、 $\text{N}^-$ イオンを $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以上包接することを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、又は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物。  
2 0

1 5. 請求の範囲第1項から第6項のいずれかに記載された化合物を用いる事を特徴とする電子放出材料。



- 1 16. 請求の範囲第1項から第6項のいずれかに記載された化合物を用いることを特徴とする還元材料。

5

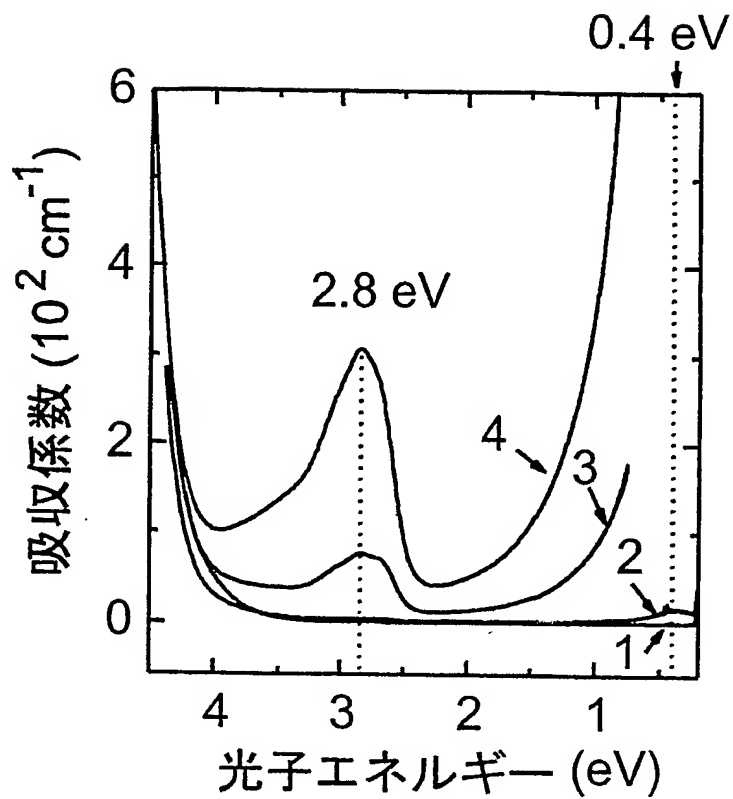
10

15

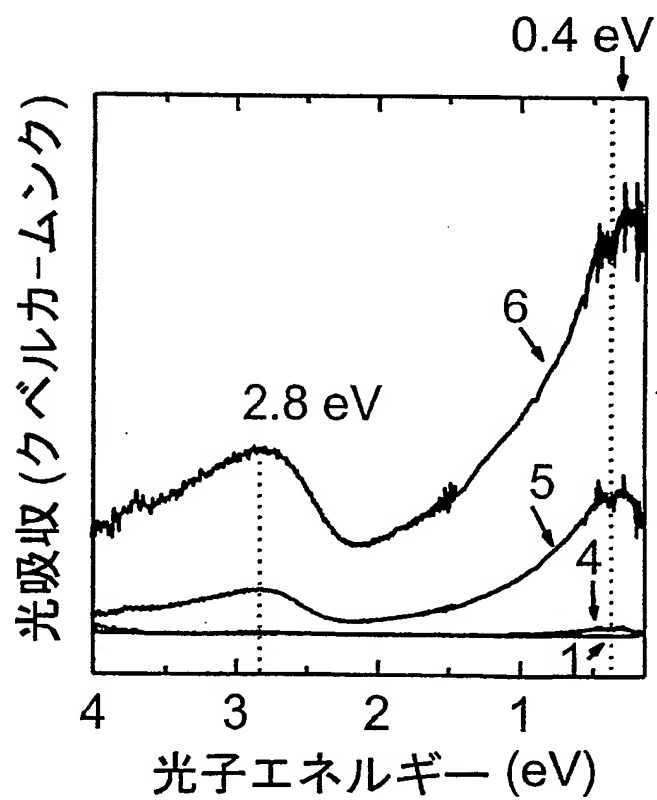
20

1/2

第1図

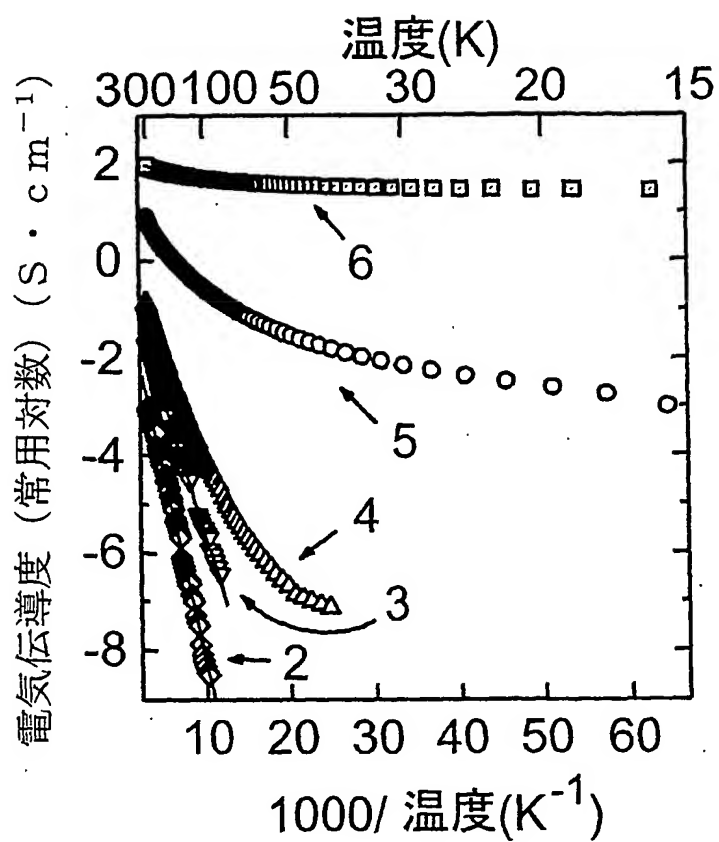


第2図

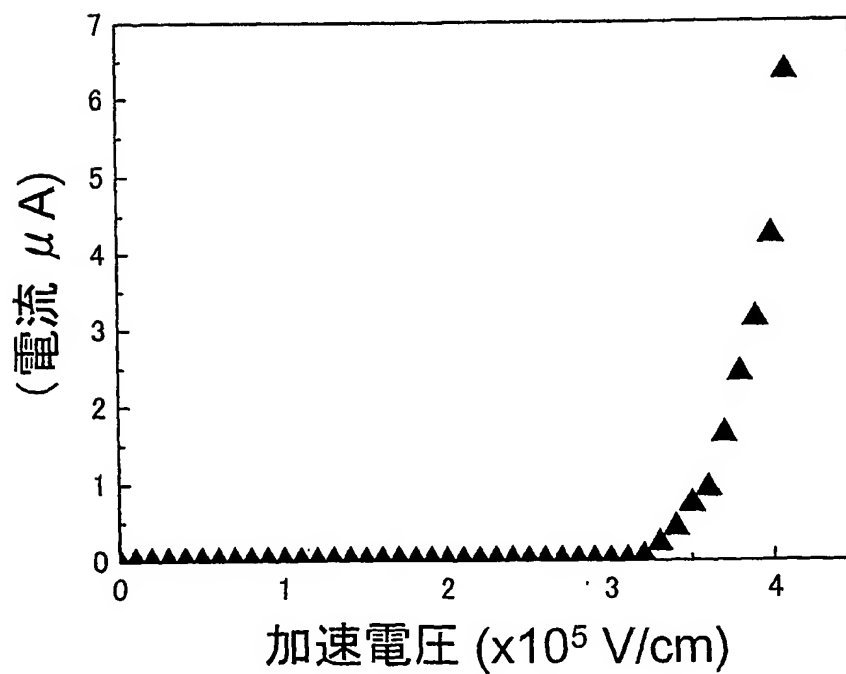


2/2

第3図



第4図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001507

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01F7/18, C04B35/44, C30B29/22, H01B1/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01F7/18, C04B35/44, C30B29/22, H01B1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA(STN), Jstplus(JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-40697 A (Japan Science and Technology Corp. et al.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims (Family: none)	1-16
A	JP 2002-348117 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims (Family: none)	12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April, 2004 (20.04.04)

Date of mailing of the international search report

11 May, 2004 (11.05.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001507

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-3218 A (Japan Science and Technology Corp.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims & WO 01/79115 A1 & EP 1215173 A1 & US 2002/172726 A1	1-16
A	Andrew S. ICHIMURA, et al., Toward Inorganic Electrides, J.AM.CHEM.SOC., 2002, Vol.124, No.7, pages 1170 to 1171	1-16
P,X	JP 2004-26608 A (Japan Science and Technology Corp.), 29 January, 2004 (29.01.04), Claims; Par. Nos. [0019], [0026] to [0028] (Family: none)	1,4,7
P,X	Satoru MATSUSHI et al., High-Density Electron Anions in a Nanoporous Single Crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$ , SCIENCE, 01 August, 2003 (01.08.03), Vol.301, pages 626 to 629	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. <sup>7</sup> C01F7/18, C04B35/44, C30B29/22, H01B1/08			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl. <sup>7</sup> C01F7/18, C04B35/44, C30B29/22, H01B1/08			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
CA (STN)、Jstplus (JOIS)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 2003-40697 A(科学技術振興事業団外1名)2003.02.13, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16	
A	JP 2002-348117 A(日本原子力研究所)2002.12.04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	12	
A	JP 2002-3218 A(科学技術振興事業団)2002.01.09, 特許請求の範囲 & WO 01/79115 A1 & EP 1215173 A1 & US 2002/172726 A1	1-16	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 20.04.2004		国際調査報告の発送日 11.5.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 安齋美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Andrew S. ICHIMURA, et al, Toward Inorganic Electrides, J. AM. CHEM. SOC. , 2002, Vol. 124, No. 7, P. 1170-1171	1-16
PX	JP 2004-26608 A (科学技術振興事業団) 2004. 01. 29, 特許請求の範囲, 【0019】 , 【0026】 - 【0028】 (ファミリーなし)	1, 4, 7
PX	Satoru MATSUSHI, et al, High-Density Electron Anions in a Nanoporous Single Crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$ , SCIENCE, 2003. 08. 0 1, Vol. 301, P. 626-629	1-16